

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113429

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl. C22B 9/10
C22B 7/00
C22C 38/00
H01F 1/053
H01F 41/00
H01F 41/02

(21)Application number : 2002-197167

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.07.2002

(72)Inventor : HIROTA KOICHI
MINOWA TAKEHISA

(30)Priority

Priority number : 2001209203
2001209207

Priority date : 10.07.2001
10.07.2001

Priority country : JP

JP

(54) METHOD FOR REMELTING SCRAP AND/OR SLUDGE OF RARE EARTH MAGNET, ALLOY FOR MAGNET AND RARE EARTH SINTERED MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable all the components contained in scrap and/or sludge of a rare earth magnet to be simultaneously recycled, to improve separatability the slag occurring in from the molten metal, and to obtain a molten metal ingot at a high yield.

SOLUTION: This method for remelting the scrap and/or the sludge of a R-Fe-B-based (R is a rare earth element including Y) rare earth magnet, includes charging a raw metal for magnet containing no rare earth element into a melting furnace crucible, heating and melting it, adding the scrap and/or the sludge of the R-Fe-B-based rare earth magnet to the melt together with a raw metal containing a rare earth element, of 0.1-50 wt.% with respect to the total raw metals, and furthermore adding a flux with a mean diameter of 1-50 μ m containing halides of a metal selected among an alkali metal, an alkaline earth metal, or a rare earth metal, of 0.01-30 wt.% with respect to the total raw metals, and melting them.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-113429

(P2003-113429A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 2 B 9/10	1 0 1	C 2 2 B 9/10	1 0 1 4 K 0 0 1
	1 0 2		1 0 2 5 E 0 4 0
7/00		7/00	F 5 E 0 6 2
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 41/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-197167 (P2002-197167)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成14年7月5日 (2002.7.5)	(72) 発明者	廣田 晃一 福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-209203 (P2001-209203)	(72) 発明者	美濃輪 武久 福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(32) 優先日	平成13年7月10日 (2001.7.10)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-209207 (P2001-209207)		
(32) 優先日	平成13年7月10日 (2001.7.10)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法並びに磁石用合金及び希土類焼結磁石

(57) 【要約】

【解決手段】 希土類を含まない磁石原料金属を溶解炉るつば内に装入し、加熱溶解後、この融液に希土類を含む原料金属と共に R-F e-B 系 (R は Y を含む希土類元素) 希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジを原料金属の 0. 1 ~ 5 0 重量% 添加し、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる金属のハロゲン化物を含む平均粒径 1 ~ 5 0 μm のフラックスを原料金属の 0. 0 1 ~ 3 0 重量% 添加して溶解する R-F e-B 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法。

【効果】 本発明によれば、希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジに含有される全元素を同時にリサイクル可能であり、更に、溶解時に発生するスラグと熔融メタルとの分離性を向上させ、高い収率で溶解インゴットを得ることを可能にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R-Fe-B$ 系（ R は Y を含む希土類元素を示す）希土類磁石のスクラップ及び／又はスラッジを溶解原料として再利用するための再溶解方法において、まず希土類を含まない磁石原料金属を溶解炉のつば内に装入し、加熱溶解後、この融液に希土類を含む原料金属と共に前記 $R-Fe-B$ 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジを原料金属の0.1～50重量%添加し、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物を含む平均粒径1～50 μm のフラックスを原料金属の0.01～30重量%添加して溶解することを特徴とする $R-Fe-B$ 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法。

【請求項2】 R が Pr 、 Nd 、 Tb 、 Dy から選択される少なくとも1種の希土類元素であることを特徴とする請求項1に記載の $R-Fe-B$ 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の方法により得られたことを特徴とする $R-Fe-B$ 系希土類合金。

【請求項4】 請求項3に記載した希土類合金を用いた $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石。

【請求項5】 $R-Fe-B$ 系（ R は Y を含む希土類元素を示す）希土類磁石のスクラップ及び／又はスラッジを溶解原料として再利用するための再溶解方法において、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物を含む平均粒径1～50 μm のフラックスを希土類磁石構成元素からなる金属で包み、前記希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジを含む熔融金属中に添加することを特徴とする $R-Fe-B$ 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法。

【請求項6】 希土類を含まない磁石原料金属を溶解炉のつば内に装入し、加熱溶解後、この融液に希土類を含む原料金属と共に $R-Fe-B$ 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジを原料の0.1～50重量%添加し、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物を含む平均粒径1～50 μm のフラックスを希土類磁石構成元素からなる金属で包んで原料金属の0.01～30重量%添加して溶解することを特徴とする請求項5に記載の $R-Fe-B$ 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法。

【請求項7】 上記金属が Al 、 Cu 、 Fe から選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項5又は6に記載の $R-Fe-B$ 系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法。

【請求項8】 請求項5、6又は7に記載の方法により得られたことを特徴とする $R-Fe-B$ 系希土類合金。

【請求項9】 請求項8に記載した希土類合金を用いた

$R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法並びにその方法で得られる希土類合金及び希土類焼結磁石に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】希土類磁石は、一般家電製品から大型コンピュータの周辺端末機や医療用機器まで幅広い分野で使用されており、先端技術の鍵を握る極めて重要な電子材料の一つである。近年、コンピュータや通信機器の小型軽量化に伴い、希土類磁石の小型化、高精密化が進み、更に今後の使用用途の拡大により、その需要も急速に増大する可能性がある。

【0003】希土類磁石は、一般にある程度の大きさに成形し、焼結した後、機械加工や研削加工により所定の大きさと形状にし、更にめっきや塗装などの表面処理を施して製品となる。この工程の中で発生する成形もれ粉、焼結・特性不良品、加工不良品、めっき不良品等のスクラップは、当初の原料重量の十数パーセントで、加工・研削工程で発生するスラッジ（加工、研削屑）は製品原料の数十パーセントにまで達する。そのため、これらの希土類磁石スクラップ及びスラッジからの希土類元素の回収や再利用は、資源の節約、産業廃棄物の低減、更には希土類磁石の価格低減のためにも極めて重要なプロセスである。

【0004】希土類磁石は、その製造過程において、酸素及び炭素等のガス系不純物の混入をほとんど避けることはできない。更に、スラッジは磁石組成の微粉末と希土類酸化物からなるが、非常に活性化ため酸化しやすく、また、加工工程で使用するクーラント液に混在する有機溶剤がスラッジ表面に付着するため、炭素、窒素、水素濃度が通常の合金粉末に比べると数百から数千倍多い。

【0005】一般に希土類元素は、酸素及び炭素等のガス成分との親和力が極めて大きく、これらガス成分の除去が困難である。このため、希土類磁石スクラップ及びスラッジから希土類元素を回収し、再利用することは非常に困難とされている。

【0006】これまで、希土類磁石スクラップ又はスラッジの再生方法として、種々の方法が提案されている。回収又は再利用する希土類元素の形態により、（1）希土類回収法、（2）合金再生法、（3）磁石再生法に分けられる。

【0007】希土類回収法は磁石スクラップ又はスラッジから希土類元素のみを希土類化合物として回収し、原料工程にリサイクルする方法で、スクラップを酸を用いて溶解した後、化学的処理により希土類をフッ化物又は

酸化物として回収し、Ca還元や熔融塩電解で希土類金属を得る方法である。例えば、希土類磁石スクラップを硝酸-硫酸水溶液中に溶解し、得られた溶液にアルコールを添加して希土類硫酸塩を選択的に晶析させ、希土類元素を分離回収する方法（特許第2765470号公報）やコバルトを含む希土類-鉄系合金のスラリーに硝酸を添加し、得られたコバルト及び希土類を含有する溶液に蔞酸又はフッ素化合物を添加し、希土類化合物とコバルトを分離回収する方法（特開平9-217132号公報）などが提案されている。これらの方法は一度に大量のスクラップ又はスラッジを処理できること、高純度の希土類化合物を回収できるといった利点があるが、多量の酸を使用することや廃酸の処理が困難、処理工程が複雑といった問題がある。

【0008】合金再生法は磁石スクラップ又はスラッジを同組成の合金として回収する方法で、スクラップを高周波溶解、アーク溶解、プラズマ溶解等で溶解して磁石合金を得る。例えば、希土類磁石スクラップを磁石原料と共に高周波溶解で溶解し、磁石合金として再生する方法（特開平8-31624号公報）やゾーンメルティング法により合金とスラグを分離する方法（特開平6-136461号公報）が提案されている。これらの方法はスクラップを磁石合金として再生することで、希土類を含む合金を得る製錬工程、磁石合金を得る溶解工程を短縮化することができること、磁石スクラップ内に含有する希土類以外の高価な遷移金属も再利用できるといった特徴があるが、希土類元素の回収率が低く、るつぼ材が溶損し、異物としてインゴットへ混入するといった問題がある。

【0009】これに対し、磁石再生法はスクラップ又はスラッジを磁石として再生する方法で、例えば、磁石スクラップを粉砕し、希土類の豊富な合金粉を所定の割合で混合し、成形、焼結し、磁石を得る方法（特許第2746818号公報）が提案されている。この従来の方法は、固形スクラップと希土類合金を加熱溶解前にくつぼ内に一緒に装入し、高周波溶解炉で溶解することにより、磁石用合金として再生する方法であり、この方法は、現行の磁石製造装置を使用することができ、更に希土類以外の高価な遷移金属も再利用できるため経済的に大きなメリットがある。更に、るつぼ材の溶損を防ぐため、溶解原料の約10重量%の希土類合金と一緒に溶解すること、更にるつぼ材の溶損の原因とされるスラグ発生量を低減するためにフラックスを添加することを特徴としている。

【0010】しかし、この方法では、溶解原料の90%がスクラップであることから、フラックスを添加しない場合の歩留が非常に悪く、添加するフラックス量が溶解原料の40%にも達し、フラックスによるるつぼの溶損、インゴットへの混入による磁気特性及び表面処理特性の悪化、更に希土類回収率の低下、処理コストが高く

なるなどの問題が生ずる。

【0011】また、固形スクラップ中には磁石製造工程で不可避免的に0.05~0.8重量%の酸素が混入するため、固形スクラップのみを高周波溶解炉で再溶解すると、希土類元素は即座に酸化物を生成し、固形スクラップからの希土類回収率を低下させる。更に、生成した希土類酸化物は熔融メタル中に広く分散し、ネットワーク状に結合するため、熔融メタルが酸化物のネットワーク間に滞留し、熔融メタルとスラグとの分離を悪化させ、インゴットの回収歩留を低下させる。

【0012】なお、一般にスクラップなど低品質の溶解原料を溶解するとスラグが多く発生する。更に発生したスラグと熔融メタルとの分離性は非常に悪く、スラグ中に健全な熔融メタルを巻き込み、るつぼ内に残留し、得られる溶解インゴットの回収歩留も低い。このため、上記問題を解決すべく、幾つかの方法が提案されている。

【0013】例えば、高純度希土類金属の製造方法として、希土類金属とそのフッ化物と一緒に加熱溶解して、酸素を除去し、次いで高真空中で再溶解することで脱フッ素する方法が提案されているが、多量の希土類フッ化物を添加するため、るつぼの溶損を防ぐことを目的としてタンタル等のるつぼを使用しなければならない。また、不純物として混入したフッ素を除去するために再溶解処理をする必要がある。

【0014】更に、上述した磁石スクラップと希土類合金を予めるつぼ内に一緒に装入し、加熱溶解後、フラックスとスクラップを添加して、磁石用合金を作製する方法では、添加するフラックス量が溶解原料の40%にも達するため、未溶解のフラックスが残留し、インゴットに巻き込まれるおそれがある。更に、真空排気並びにフラックス添加時にフラックスが飛散し、インゴット中に混入することで、得られた磁石の磁気特性及び表面処理特性に悪影響を与えるといった問題がある。

【0015】従って、本発明は、希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジを溶解原料として、高効率でかつ溶解歩留を向上させて希土類元素を回収することができる希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法、この方法で得られる希土類合金及び希土類焼結磁石を提供することを目的とする。

【0016】また、本発明は、フラックスの飛散を抑制し、溶解炉内の汚染を抑えて、希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジを溶解原料として高純度の磁石用合金を得ることができる希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解方法、この方法で得られる希土類合金及び希土類焼結磁石を提供することを他の目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、R-F e-B系希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジ（R：Yを含む希土類元素、好ましくはPr、N

d、Tb、Dyから選択される1種類以上の希土類元素)を再溶解するに際し、予め希土類を含まないR-Fe-B系磁石に用いる原料金属をつぼに装入し、加熱溶解後、希土類元素を含む原料金属とR-Fe-B系希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジ並びにアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物を含むフラックスを適量添加することによって、高効率で希土類元素を回収することができ、溶解歩留も向上することを知見した。

【0018】また、本発明者らは、希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジを再溶解するに際し、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物を含む平均粒径が1~50 μ mのフラックスを希土類磁石構成元素からなる金属で包み、これを前記希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジを含む熔融金属中に添加することによって、フラックスの飛散を抑制し、溶解炉内の汚染を抑え、高純度の磁石材料用合金を作製することができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0019】即ち、本発明は、(1) R-Fe-B系(RはYを含む希土類元素、好ましくはPr、Nd、Tb、Dyから選択される1種又は2種以上の希土類元素を示す)希土類磁石のスクラップ及び/又はスラッジを溶解原料として再利用するための再溶解方法において、まず希土類を含まない磁石原料金属を溶解炉のつぼ内に装入し、加熱溶解後、この融液に希土類を含む原料金属と共に前記R-Fe-B系希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジを原料金属の0.1~50重量%添加し、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物を含むフラックスを原料金属の0.01~30重量%添加して溶解することを特徴とするR-Fe-B系希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジの再溶解方法、及び(2) R-Fe-B系(RはYを含む希土類元素を示す)希土類磁石のスクラップ及び/又はスラッジを溶解原料として再利用するための再溶解方法において、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物からなる平均粒径1~50 μ mのフラックスを希土類磁石構成元素からなる金属で包み、前記希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジを含む熔融金属中に添加することを特徴とするR-Fe-B系希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジの再溶解方法、(3)希土類を含まない磁石原料金属を溶解炉のつぼ内に装入し、加熱溶解後、この融液に希土類を含む原料金属と共にR-Fe-B系希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジを原料の0.1~50重量%添加し、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種又は2種以上の金属のハロゲン化物を含む平均粒径1~50 μ mのフラックスを希土類磁石構成元素からなる金属で包んで原料金属の0.01~30

重量%添加して溶解することを特徴とする(2)に記載のR-Fe-B系希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジの再溶解方法、(4)上記金属がAl、Cu、Feから選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする(2)又は(3)に記載のR-Fe-B系希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジの再溶解方法、(5)上記方法により得られたことを特徴とする希土類合金、(6)上記希土類合金を用いた希土類焼結磁石を提供する。

【0020】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の希土類磁石スクラップ及び/又はスラッジの再溶解方法において、希土類磁石としてはR-Fe-B系希土類磁石を使用するもので、これらスクラップ及びスラッジ(以下、これらを固形スクラップという)としては、希土類焼結磁石製造工程で発生する成形もれ粉、焼結・特性不良品、加工不良品、めっき不良品等のスクラップや、加工・研削工程で発生するスラッジ(加工・研削屑)が用いられ、主にR-T-B組成(RはYを含む希土類元素、好ましくはPr、Nd、Tb、Dyから選択される少なくとも1種類以上の希土類元素、TはFeあるいはFeとその他の少なくとも1種類以上の遷移金属)の相を含む。スクラップの組成は溶解インゴットの組成に近いが、磁石製造工程で不可避免的に混入する酸素、炭素、窒素を通常それぞれ0.05~0.8重量%、0.03~0.1重量%、0.002~0.02重量%含有する。

【0021】本発明の第1発明においては、上記固形スクラップを再溶解し、R-Fe-B系磁石合金を得るに当り、この磁石合金が所用の組成となるように希土類を含まない磁石原料金属、希土類を含む原料金属、上記固形スクラップを用意し、まず溶解炉のつぼで予め希土類を含まない金属を溶解させ、この融液に更に希土類を含む金属及び固形スクラップを添加し、溶解させる。なお、希土類を含まない金属としては、電解鉄、フェロボロン、Co、Al等が挙げられ、所望の系合金になるように組成を調整すればよい。希土類を含む金属としては、Nd、Dy、Nd-Fe、Dy-Fe等が挙げられる。

【0022】本発明の第2発明においても、これらの溶解原料を溶解する順序などについては適宜選定されるが、好ましくは、希土類を含まない磁石原料金属を1500℃以上で溶解し、この融液に希土類を含む原料金属及び固形スクラップを添加、溶解する。

【0023】この場合、本発明においては、上記の固形スクラップを添加した溶解物にフラックスを添加する。フラックスとしては磁石構成元素からなるハロゲン化物が好ましいが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属の1種又は2種以上のハロゲン化物でもよい。ハロゲンとしては、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素が挙げられ、中でもフッ化物を用いることがよい。例えば、Nd

F_3 、 PrF_3 、 DyF_3 、 TbF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 NdCl_3 、 PrCl_3 、 DyCl_3 、 TbCl_3 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 NdBr_3 、 PrBr_3 、 DyBr_3 、 TbBr_3 、 NdI_3 、 PrI_3 、 DyI_3 、 TbI_3 等のハロゲン化合物及び上記の中から選ばれる2種以上の混合ハロゲン化合物が使用される。

【0024】上記フラックスの添加量は、全原料金属（即ち、希土類を含まない磁石原料金属及び希土類を含む原料金属の合計）の0.01～30重量%であり、特に0.05～10重量%が好ましい。添加量が0.01重量%未満であるとき、顕著な効果が認められない。添加量が30重量%を超えるときは、添加したフラックスとるつぼ材が反応し、るつぼ内壁を溶損する。更に添加したフラックスがインゴットに混入すると、焼結磁石の磁気特性及び表面処理特性に悪影響を及ぼす。

【0025】ここで、希土類元素のスラグ相への移行及び加熱溶解による蒸発ロスを最低限に抑制するために、固形スクラップは希土類を含まない磁石原料金属を不活性ガス下1500℃以上、好ましくは1500～1800℃で加熱溶解後、希土類を含有する原料金属及びフラックスと共に添加し、更に1500℃以上、好ましくは1500～1800℃で溶解するのがよい。特に希土類元素の中でも資源的に乏しく、高価なディスプレイウムは安定な酸化物を作り、スラグ相に移行しやすく、更に蒸気圧も高いため、加熱溶解中の損失も大きい。従って、固形スクラップを希土類含有原料金属と共に後から添加することにより、スクラップ中の希土類元素の損失を抑えることができる。

【0026】なお、固形スクラップは、希土類含有原料金属及びフラックスと共に全原料金属の0.1～50重量%添加するのがよく、更には0.5～30重量%添加することが望ましい。スクラップ投入量が50重量%を超える場合、得られるインゴットの歩留が悪化するため好ましくない。

【0027】この場合、本発明は、固形スクラップを含む熔融金属中にフラックスを添加するものであるが、本発明の第2発明はフラックスの添加方法に特徴を有し、フラックスはAl、Fe、Cuなど、磁石構成元素からなる金属、好ましくは金属箔で包み、熔融金属に添加するものである。金属を使用しない場合、粉末状のフラックスが飛散し、炉内及びインゴットを汚染する場合がある。磁石構成元素以外の金属で包んだ場合、合金内に不純物として混入し合金組成が安定しない。更に、その合金により得られる磁石の磁気特性に悪影響を及ぼすので好ましくない。なお、金属箔の厚さは特に制限されないが、0.1～100μmのものを使用することができる。

【0028】添加するフラックスは、上述したように、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ば

れる1種又は2種以上の金属のハロゲン化合物を使用し、これを全溶解物に対し0.01～30重量%、更には0.05～10重量%添加することが好ましく、特に希土類のハロゲン化合物、更にはフッ化合物が好ましい。

【0029】添加するフラックスの平均粒径は、1～50μm、好ましくは5～20μmで、形状としては粉末であることが好ましい。フラックスの平均粒径が1μm未満の場合、炉内真空排気時及びフラックス添加時に飛散して、炉内及びインゴットを汚染するので好ましくない。フラックスの平均粒径が50μmより大きい場合、添加したフラックスが完全に熔融せず、熔融金属がるつぼ内壁に付着した未溶解のフラックスを巻き込むので好ましくない。不純物としてインゴット中に混入したフラックスは、磁気特性及び表面処理特性に悪影響を及ぼすため、好ましくない。

【0030】第2発明においては、合金原料の希土類、電解鉄、Co、各元素などを不活性雰囲気下で1500℃以上、好ましくは1500～1800℃で高周波溶解させ、該熔融状態を保持したまま、所望量の希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジを添加すると同時に、金属に包まれた平均粒径1～50μmのフラックスを熔融金属中に添加して更に1500℃以上、好ましくは1500～1800℃で加熱溶解させ、鋳型等に鋳込み、合金を製造する方法を採用することが好ましい。該手法により、溶解中のフラックスの飛散を防ぎ、合金中へのフッ素の混入を抑制することができる。

【0031】本発明で得られる合金組成は希土類磁石用合金であるが、特に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石合金が好ましく、該組成としては、RはYを含む希土類元素であり、好ましくはPr、Nd、Tb、Dyから選択される1種類以上の希土類元素として合金中に27～33重量%含み、併せて、残部がFe又はFeとFe以外の遷移金属（Co、Cu、Al、Ti、Si、V、Mn、Ni、Nb、Zr、Ta、Cr、Mo、Hf）、及び6重量%以下のBを含む $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系合金組成を持つものであることが好ましい。従って、かかる合金組成のものを得る場合、フラックスを包む金属についても上記の合金組成から選ばれる金属であればよく、形態としては金属箔が好ましい。具体的には、Al、Fe、Cu又はこれらの合金から選ばれる1種又は2種以上の金属を用いることが好ましい。

【0032】本発明で得られた合金は、常法によりブラウンミル等で機械粉碎し、平均粒径3～10μmになるように窒素、アルゴンガス等の不活性ガスにより微粉碎（特にジェットミル等）し、磁場成形、真空あるいは不活性雰囲気中1000～1200℃で焼結し、必要により真空あるいは不活性雰囲気中400～600℃で焼結処理することにより、希土類焼結磁石を得ることができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例で、特にことわらない限り、%は重量%を示す。

【0034】【実施例1】出発原料として、Nd、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al及び希土類磁石スクラップ(30Nd-3Dy-BAL. Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)を使用した。これらの原料を、重量比(%)で26Nd-1.5Dy-BAL. Fe-1Co-1.1B-0.2Alの組成となるように原料を調整した。

【0035】はじめに、電解鉄、Co、フェロボロン、Al原料を高周波溶解炉るつぽ内に装入し、Ar雰囲気

中で高周波誘導加熱により溶解した。その後、熔融金属の温度が1500℃以上になったのを確認した後、Nd、Dy原料金属と共に5%の希土類磁石スクラップを添加した。同時に、フラックスとして10%のNdF₃(平均粒径5μm)を添加した。添加後、数分間静置し、溶湯の温度が1500℃以上になったのを確認した後、溶湯を銅製の鋳型内に鋳込んで磁石用合金を得た。表1に溶解実績を示す。溶解歩留は99.1%であった。得られたインゴットの組成は原料配合組成とほとんど変わらず、そのフッ素濃度は100ppm以下であった。

【0036】

【表1】

スクラップ添加量 (%)	フラックス添加量 (%)	歩留(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
0.0	0	99.2	25.9	1.49	0.22	<100
5.0	10	99.1	25.8	1.50	0.22	<100

【0037】該インゴットを用い、粗粉碎後、更に窒素気流中のジェットミルで微粉碎して平均粒径3μm程度の微粉末を得た。その後、これらの微粉末を成形装置の金型に充填し、12kOeの磁界中で配向させ、磁界に対して垂直方向に1ton/cm²の圧力でプレス成形した。得られた成型体を1100℃で2時間、Ar雰囲気中で焼結した後、冷却し、500℃で1時間、Ar雰囲気中で熱処理して、永久磁石材料を作製した。得られ

た焼結磁石の磁気特性を測定したところ、希土類磁石スクラップを添加していない同組成の焼結磁石と同等の特性を示した(表2)。更に得られた焼結磁石を目的の形状に成形・切断後、Niメッキを施し、耐食性試験を行ったところ、その特性に顕著な影響はなかった。

【0038】

【表2】

スクラップ添加量 (%)	フラックス添加量 (%)	ρ(g/cm ³)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
0.0	0	7.49	13.45	12.5	43
5.0	10	7.50	13.48	12.4	43

【0039】【比較例1】出発原料として、Nd、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al及び希土類磁石スクラップ(30Nd-3Dy-BAL. Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)を使用した。これらの原料を、重量比(%)で26Nd-1.5Dy-BAL. Fe-1Co-1.1B-0.2Alの組成となるように原料を調整した。

【0040】はじめに、電解鉄、Co、フェロボロン、Al原料を高周波溶解炉るつぽ内に装入し、Ar雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した。その後、熔融金属の温度が1500℃以上になったのを確認した後、Nd、Dy原料金属と共に25%の希土類磁石スクラップを添加した。添加後、数分間静置し、溶湯の温度が1500℃以上になったのを確認した後、溶湯を銅製の鋳型内に鋳込んで磁石用合金を得たが、インゴットの回収歩留は86.5%であった。

【0041】【比較例2】出発原料として、Nd、D

y、電解鉄、Co、フェロボロン、Al及び希土類磁石スクラップ(30Nd-3Dy-BAL. Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)を使用した。これらの原料を、重量比(%)で26Nd-1.5Dy-BAL. Fe-1Co-1.1B-0.2Alの組成となるように原料を調整した。

【0042】はじめに、電解鉄、Co、フェロボロン、Al原料及び5%の希土類磁石スクラップを高周波溶解炉るつぽ内に装入し、Ar雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した。その後、熔融金属の温度が1500℃以上になったのを確認した後、Nd、Dy原料金属を添加した。同時に、フラックスとして10%のNdF₃(平均粒径5μm)を添加した。添加後、数分間静置し、溶湯の温度が1500℃以上になったのを確認した後、溶湯を銅製の鋳型内に鋳込んで磁石用合金を得た。溶解実績を表3に示す。溶解歩留は98.5%であった。得られたインゴットの組成は原料配合組成よりDy

濃度で約0.2%低かった。フッ素濃度については100ppm以下であった。

【0043】

【表3】

スクラップ添加量 (%)	フラックス添加量 (%)	歩留(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	10	98.5	25.8	1.31	0.22	<100

【0044】【比較例3】出発原料として、Nd、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al及び希土類磁石スクラップ(30Nd-3Dy-BAL. Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)を使用した。これらの原料を、重量比(%)で26Nd-1.5Dy-BAL. Fe-1Co-1.1B-0.2Alの組成となるように原料を調整した。

【0045】はじめに、電解鉄、Co、フェロボロン、Al原料を高周波溶解炉るつぽ内に装入し、Ar雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した。その後、溶融金属の温度が1500℃以上になったのを確認した後、N

d、Dy原料金属と共に5%の希土類磁石スクラップを添加した。同時に、フラックスとして40%のNdF₃(平均粒径5μm)を添加した。添加後、数分間静置し、溶湯の温度が1500℃以上になったのを確認した後、溶湯を銅製の鑄型内に鑄込んで磁石用合金を得た。溶解実績を表4に示す。溶解歩留は99.0%であった。得られたインゴットの組成は原料配合組成とほとんど一致したが、そのフッ素濃度は5320ppmであった。

【0046】

【表4】

スクラップ添加量 (%)	フラックス添加量 (%)	歩留(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	40	99.0	25.8	1.48	0.21	5320

【0047】該インゴットを用い、粗粉碎後、更に窒素気流中のジェットミルで微粉碎して平均粒径3μm程度の微粉末を得た。その後、これらの微粉末を成形装置の金型に充填し、12kOeの磁界中で配向させ、磁界に対して垂直方向に1ton/cm²の圧力でプレス成形した。得られた成型体を1100℃で2時間、Ar雰囲気中で焼結した後、冷却し、500℃で1時間、Ar雰囲気中で熱処理して、永久磁石材料を作製した。得られた焼結磁石の磁気特性を測定したところ、希土類磁石ス

クラップを添加していない同組成の焼結磁石と比較して残留磁束密度並びに保磁力とも低かった(表5)。更に得られた焼結磁石を目的の形状に整形・切断後、Niメッキを施し、耐食性試験を行ったところ、希土類磁石スクラップを添加していない同組成の焼結磁石と比較して錆が多く発生した。

【0048】

【表5】

スクラップ添加量 (%)	フラックス添加量 (%)	ρ(g/cm ³)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
5.0	40	7.50	13.25	10.9	41

【0049】【実施例2】出発原料として、Nd、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al及び希土類磁石スクラップ(30Nd-3Dy-BAL. Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)を使用した。これらの原料を、重量比(%)で26Nd-1.5Dy-BAL. Fe-1Co-1.1B-0.2Alの組成となるように原料調整した。

【0050】はじめに、電解鉄、Co、フェロボロンを高周波溶解炉るつぽ(アルミナ製)内に装入し、Ar雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した。その後、溶融金属の温度が1500℃以上になったのを確認した後、Nd、Dy原料金属と共に5%の希土類磁石スクラ

ップを添加した。同時に、フラックスとして平均粒径が5μmのNdF₃粉10%をAl箔(厚さ15μm)で包んで添加した。添加後、数分間静置し、溶湯の温度が1500℃以上になったのを確認した後、溶湯を銅製の鑄型内に鑄込んで磁石用合金を得た。表6に溶解実績を示す。得られたインゴットの組成は原料配合組成とほとんど変わらず、その不純物としてのフラックスの混入は確認されなかった。また、るつぽ内壁の溶損も確認されなかった。

【0051】

【表6】

スクラップ添加量 (%)	フラックスの平均粒径 (μm)	歩留(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	5	99.1	25.8	1.50	0.22	<100

【0052】該インゴットを用い、粗粉碎後、更に窒素気流中のジェットミルで微粉碎して平均粒径 $3\mu\text{m}$ 程度の微粉末を得た。その後、これらの微粉末を成形装置の金型に充填し、 12kOe の磁界中で配向させ、磁界に対して垂直方向に $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力でプレス成形した。得られた成型体を 1100°C で2時間、Ar雰囲気中で焼結した後、冷却し、 500°C で1時間、Ar雰

囲気中で熱処理して、永久磁石材料を作製した。その結果、良好な磁気特性が得られた(表7)。更に得られた焼結磁石を目的の形状に整形・切断後、Niメッキを施し、耐食性試験を行ったところ、その特性に顕著な影響はなかった。

【0053】

【表7】

$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
7.50	13.48	12.4	43

【0054】【比較例4】出発原料として、Nd、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al及び希土類磁石スクラップ(30Nd-3Dy-BAL, Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)を使用した。これらの原料を、重量比(%)で26Nd-1.5Dy-BAL, Fe-1Co-1.1B-0.2Alの組成となるように原料調整した。

【0055】はじめに、電解鉄、Co、フェロボロンを高周波溶解炉るつぼ(アルミナ製)内に装入し、Ar雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した。その後、熔融金属の温度が 1500°C 以上になったのを確認した

後、Nd、Dy原料金属と共に5%の希土類磁石スクラップを添加した。同時に、フラックスとして平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のNdF₃粉10%をAl箔で包んで添加した。添加後、数分間静置し、溶湯の温度が 1500°C 以上になったのを確認した後、溶湯を銅製の鋳型内に鑄込んで磁石用合金を得た。表8に溶解実績を示す。溶解歩留は95.2%であった。不純物フッ素濃度には顕著な変化はなかった。また、溶解後の炉内にはNdF₃粉が飛散し、炉壁に付着していた。

【0056】

【表8】

スクラップ添加量 (%)	フラックスの平均粒径 (μm)	歩留(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	0.5	95.2	25.6	1.41	0.25	100

【0057】【比較例5】出発原料として、Nd、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al及び希土類磁石スクラップ(30Nd-3Dy-BAL, Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)を使用した。これらの原料を、重量比(%)で26Nd-1.5Dy-BAL, Fe-1Co-1.1B-0.2Alの組成となるように原料調整した。

【0058】はじめに、電解鉄、Co、フェロボロン、Al原料を高周波溶解炉るつぼ(アルミナ製)内に装入し、Ar雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した。その後、熔融金属の温度が 1500°C 以上になったのを確認した後、Nd、Dy原料金属と共に5%の希土類磁石スクラップを添加した。同時に、フラックスとして平均粒径が $500\mu\text{m}$ のNdF₃粉10%をAl箔で包んで添加した。添加後、数分間静置し、溶湯の温度が15

00°C 以上になったのを確認した後、溶湯を銅製の鋳型内に鑄込んで磁石用合金を得た。表9に溶解実績を示す。溶解歩留は98.5%であった。不純物フッ素濃度は 350ppm であった。また、溶解後、るつぼ内壁に未溶解のNdF₃が偏析していた。また、溶解後のるつぼ内壁はフッ化物との反応により溶損していた。

【0059】該インゴットを用い、実施例2と同様の方法で、永久磁石材料を作製した。得られた磁石の磁気特性を測定したところ、保磁力で 500Oe 低下した。更に該焼結磁石を目的の形状に整形・切断後、Niメッキを施し、耐食性試験を行ったところ、ピンホールからの赤錆が多く発生した。

【0060】

【表9】

スクラップ添加量 (%)	フラックスの平均粒径 (μ m)	歩留(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	500	98.5	25.8	1.42	0.21	350

【0061】

【発明の効果】本発明の第1発明によれば、希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジに含有される全元素を同時にリサイクル可能であり、更に、溶解時に発生するスラグと熔融メタルとの分離性を向上させ、高い収率で溶解インゴットを得ることを可能にする。また、従来の処理方法と比較しても工程は単純であり、経済的に処理が

可能であるため、産業上、その利用価値は極めて高い。本発明の第2発明によれば、希土類磁石スクラップ及び／又はスラッジの再溶解において、その回収歩留を向上させるために必要不可欠なフラックスを添加する際に、フラックスによる炉内及びインゴットの汚染を低減し、高品質の磁石材料用合金を製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H O 1 F 41/00

H O 1 F 41/02

G

41/02

1/04

H

Fターム(参考) 4K001 AA10 AA39 AA42 BA14 BA15

BA22 FA14 GA17 KA08 KA09

KA13

5E040 AA04 CA01 HB11 NN17

5E062 CD04 CE01 CG01